

so wird der Fall verwickelter, jedoch nicht schwieriger zu begreifen.

521) Es wird hier nicht vorausgesetzt, daß die thätigen Theilchen in einer geraden Linie zwischen den Polen liegen. Die Wirkungslinien, welche man als Repräsentanten der elektrischen Ströme ansehen kann, die eine zersetzende Flüssigkeit durchlaufen, haben in vielen Fällen eine sehr unregelmäßige Gestalt; und selbst in dem einfachsten Fall, daß zwei Drähte oder Spitzen als Pole in einen Tropfen oder eine größere Portion einer Flüssigkeit eingetaucht sind, müssen diese Linien von den Polen aus rasch divergiren; und die Richtung, in welcher die chemische Verwandtschaft zwischen den Theilchen die stärkste Abänderung erleidet (519. 520), wird sich mit der Richtung dieser Linien verändern und beständig mit ihnen übereinstimmen. Allein selbst in Bezug auf diese Linien soll nicht vorausgesetzt seyn, daß die aufeinander wirkenden Theilchen ihnen nothwendig parallel liegen, sondern nur, daß sie im Allgemeinen mit deren Richtung übereinstimmen. Zwei Theilchen, nehmen wir an, werden in ihren gewöhnlichen chemischen Beziehungen zu einander nicht gestört, wenn sie gegen das ihnen benachbarte Stück des elektrischen Stroms in einer senkrechten Linie liegen, dagegen in ihrer Verwandtschaft erhöht, wenn ihre Verbindungslinie nach einer Seite hin gegen den Strom neigt, geschwächt, wenn diese Linie nach der andern Seite hin neigt, und endlich wird der Effect ein Maximum, wenn die Linie dem Strome parallel liegt.

522) Daß die Wirkungen, wie sie auch beschaffen seyn mögen, häufig in schiefen Richtungen stattfinden, erhellt daraus, daß sie sich auf Theilchen erstrecken, die in vielen Fällen nicht in gerader Linie zwischen den Polen

liegen. Wenn so z. B. Drähte als Pole in einem mit einer Lösung gefüllten Glase angewandt werden, geschehen die Zersetzungen und Wiedertzusammensetzungen auch rechts und links von der geraden Linie zwischen den Polen, so wie überhaupt allenthalben, wohin die Ströme sich erstrecken, wie es viele Versuche beweisen; sie müssen daher oft zwischen Theilchen stattfinden, die gegen den Strom schief liegen. Noch schiefer gegen die Bahn der Ströme müssen häufig die Zersetzungen und Wiedertzusammensetzungen eintreten, wenn ein Metallgefäß die Lösung enthält und den einen Pol bildet, während eine bloße Spitze oder ein Draht als anderer Pol genommen ist.

523) Die Theorie, welche ich aufzustellen wagte, erfordert (beinahe) die Annahme, daß die elementaren Theilchen eines der elektro-chemischen Zersetzung fähigen zusammengesetzten Körpers einen Einfluss auf einander ausüben, der sich über diejenigen hinausstreckt, mit denen sie in unmittelbarer Berührung stehen. So muß für das Wasser angenommen werden, daß ein Wasserstofftheilchen, welches mit einem Sauerstofftheilchen verbunden ist, sich gegen andere Sauerstofftheilchen, wiewohl diese mit anderen Wasserstofftheilchen verbunden sind, nicht ganz indifferent verhalte, sondern eine Verwandtschaft oder Anziehung gegen sie äußere, welche, obgleich unter den gewöhnlichen Umständen nicht so stark als die, durch welche es mit seinem eigenen Sauerstofftheilchen verbunden ist, dieselbe doch unter dem in einer bestimmten Richtung thätigen elektrischen Einfluss gar übertreffen kann. Dieß allgemeine Verhalten der in Verbindung stehenden Theilchen zu ändern, mit denen sie nicht verbunden sind, zeigt sich deutlich genug bei vielen rein chemischen Vorgängen, besonders bei denen, wo bloß partielle Zersetzungen stattfinden, so wie bei Berthollet's Versuchen über die Wirkungen der Quantität auf die Verwandtschaft; und wahrscheinlich steht dasselbe in

in Beziehung und Zusammenhang mit der Aggregationsanziehung, sowohl bei festen als flüssigen Körpern. Es ist merkwürdig, daß bei Gasen und Dämpfen, denen die Aggregationsanziehung fehlt, auch die zersetzende Kraft der Elektrizität anscheinend ausbleibt und zugleich der chemische Einfluß der Masse nicht mehr wahrnehmbar ist. Nicht unwahrscheinlich beruht die Unzersetzbarkeit in diesen Fällen auf der Abwesenheit jener gegenseitigen Anziehung der Theilchen, welche die Ursache der Aggregation ist.

524) Ich hoffe nun meine Ansicht über die Ursache der elektro-chemischen Zersetzung, wenn auch in allgemeinen Ausdrücken, doch deutlich angegeben zu haben, so weit diese Ursache für jetzt nachgewiesen und verstanden werden kann. Ich denke mir die Effecte als entsprungen aus *inneren*, der in Zersetzung begriffenen Substanz angehörigen Kräften, und nicht aus *äußerlichen*, wie sie betrachtet werden könnten, wenn sie unmittelbar von den Polen abhingen. Ich nehme an, die Wirkungen seyen Folge einer durch den elektrischen Strom hervorgerufenen Abänderung der chemischen Verwandtschaft der in oder neben der Bahn des Stromes liegenden Theilchen, durch welche diese das Vermögen erlangen, in einer Richtung stärker als in der andern zu wirken, demgemäß durch eine Reihe folgender Zersetzungen und Wiederzusammensetzungen in entgegengesetzten Richtungen fortgeführt, und endlich an den in Richtung des Stromes liegenden Gränzen des in Zersetzung begriffenen Körpers ausgetrieben oder ausgeschlossen werden, und *dieses* in größerer oder geringerer Menge, je nachdem der Strom mehr oder weniger stark ist (377). Ich glaube daher, es würde philosophischer seyn und die Thatfachen unmittelbarer bezeichnen, von dem zersetzt werden den Körper in Bezug auf den durch ihn gehenden Strom zu sprechen, als in Bezug auf die mit ihm in Berührung stehenden sogenannten Pole; und demgemäß zu sagen,

dafs, während der Zersetzung, Sauerstoff, Chlor, Jod, Säuren u. s. w. zu dem negativen Ende, und verbrennliche Stoffe, Metalle, Alkalien, Basen u. s. w. zu dem positiven Ende der zersetzwerdenden Substanz übergeführt werden (467). Ich glaube nicht, dafs eine Substanz in dem elektrischen Strom weiter fortgeführt werden kann als bis zu dem Punkte, wo sie aufhört Theilchen zu finden, mit denen sie im Stande ist sich zu verbinden. Als Thatsachen, die diese Ansichten erläutern, kann ich mich zunächst auf die bereits beschriebenen, in Luft (465) und in Wasser (495) angestellten Versuche beziehen; jetzt will ich ihnen noch einige andere hinzufügen.

525) Um zu zeigen, dafs die Zersetzung und die Fortführung der Elemente abhängig sey von der chemischen Verwandtschaft der anwesenden Substanzen, wurden Versuche mit Schwefelsäure in folgender Weise angestellt. Es wurde verdünnte Schwefelsäure bereitet; ihr spezifisches Gewicht war 1021,2. Nun wurde auch eine Lösung von schwefelsaurem Natron bereitet, von solcher Stärke, dafs ein Maafs von derselben genau so viel Schwefelsäure enthielt als ein gleiches Maafs von jener verdünnten Säure. Ferner wurde bereitet eine Lösung von reinem Natron und eine von reinem Ammoniak, jede von solcher Stärke, dafs ein Maafs derselben genau von einem Maafse der verdünnten Schwefelsäure gesättigt wurde.

526) Es wurden vier Glastassen wie in Fig. 9 Taf. III aufgestellt; siebenzehn Maafs der verdünnten Schwefelsäure (525) in jede der Tassen *a* und *b*, und siebenzehn Maafs der Lösung des schwefelsauren Natrons in jede der Tassen *A* und *B* gegossen. Zur Verbindung von *a* und *b* mit *A* und *B* wurde Asbest angewandt, welcher gut mit Säure gewaschen, darauf der voltaschen Säule ausgesetzt, gut mit Wasser gewaschen und nun durch Ausdrücken getrocknet worden war; die Stücke waren an Gewicht möglichst gleich, und so kurz, als es

mit ihrem Zweck, eine wirksame Verbindung herzustellen, verträglich war. *b* und *A* waren durch zwei an die Enden eines Drahts gelöthete Platten oder Pole von Platin verbunden, und die Tassen *a* und *B* standen durch ähnliche Platten in Verbindung mit einer voltaschen Batterie von vierzig Paaren vierquadratzölliger Platten, nämlich *a* mit dem negativen und *B* mit dem positiven Pole derselben. Die Batterie, welche nicht stark geladen worden, wurde über eine halbe Stunde geschlossen erhalten. Hiedurch wurde die Gewissheit erhalten, daß ein gleicher Strom durch *ab* und durch *AB* ging; und sowohl dort als hier eine gleiche Menge gleich starker Säure seiner Wirkung unterworfen ward, nur daß sie dort bloß in Wasser gelöst, hier zugleich an ein Alkali gebunden war.

527) Bei Unterbrechung der Batterie wurden die Asbeststücke ausgehoben und die an ihren Enden hängenden Tropfen in die respectiven Tassen fallen gelassen. Die Säuren in *a* und *b* wurden zuerst verglichen, zu dem Ende tarirte ich zwei Abdampfschalen und goß die Säure von *a* in die eine und die von *b* in die andere; da die eine etwas schwerer war als die andere, brachte ich ein Tröpfchen aus der schwereren in die leichtere, um sie an Gewicht gleich zu machen. Beim Neutralisiren mit der Natronlösung (525) erforderte die Säure aus *a* oder der negativen Tasse 15 Theile Natronlösung, und die aus *b* oder der positiven Tasse 16,3 Theile. Daß die Summe hievon nicht 34 ist, rührt hauptsächlich von der in den Asbest eingezogenen Säure her; nimmt man indess aus beiden Zahlen das Mittel, 15,65 Theile, so erhellt, daß ein Vierundzwanzigstel von der ursprünglich in der Tasse *a* befindlichen Säure durch den Einfluß des elektrischen Stroms aus *a* in *b* geführt worden war.

528) Beim Vergleiche der Verschiedenheit der Säuren in *A* und *B* hielt ich die strenge Gewichtsgleichheit nicht für nothwendig, da die Lösung anfangs neutral war

und deshalb nicht auf Probeflüssigkeit wirken konnte, jetzt aber alle freie Säure in *B* und alles freie Alkali in *A* seyn mußte. Die Lösung in *A* erforderte zu ihrer Neutralisation 3,2 Maafse der zubereiteten Säure (525), die Lösung in *B* zu der übrigen 3,2 Maafs von der Natronlösung (525). Da der Asbest ein wenig Säure und Alkali aus den Tassen weggenommen haben mußte, so waren diese Mengen um so viel zu klein; und es ergibt sich deshalb, daß während der elektrischen Action ein Zehntel von der ursprünglich im Gefäße *A* befindlichen Säure nach *B* geführt worden war.

529) Bei einem zweiten ähnlichen Versuche ging von der gebundenen Säure ein Zehntel bis Elftel von *A* nach *B*, während von der freien Säure ein Fünfunddreißigstel von *a* nach *b* ging. Andere Versuche dieser Art gaben ähnliche Resultate.

530) Die Variation der elektro-chemischen Zersetzung, die Uebertragung der Elemente und deren Anhäufung an den Polen, nach Maafsgabe als die der Wirkung ausgesetzte Substanz aus Theilchen von mehr oder weniger entgegengesetzter chemischer Verwandtschaft besteht, nebst dem Einfluß der letzteren Umstände ergeben sich zur Genüge aus diesen Fällen, wo eine *gleiche Menge* Schwefelsäure sich unter der Einwirkung eines *gleichen* Stromes befand, nur daß diesem in dem einen Falle die schwache Verwandtschaft des Wassers zur Säure und in dem anderen Falle die stärkere des Natrons zu derselben gegenüberstand. Im letzteren Fall war die fortgeführte Menge drittheil bis drei Mal größer als in dem ersten, und es geht daraus sehr deutlich hervor, daß die Uebertragung sehr von der gegenseitigen Action der Theilchen des zersetzt werdenden Körpers abhängt.

531) Bei einigen der vorherigen Versuche wurde die Säure aus den Tassen *a* und *b* durch Ammoniak neu-

tralisirt, dann zur Trockne abgedampft, zur Rothgluth erhitzt, und der Rückstand auf schwefelsaure Salze geprüft. Es wurde hiebei aus *a* mehr schwefelsaures Salz erhalten als aus *b*, zum Beweise, dafs es unmöglich gewesen, Salzbasen (abstammend vom Asbest, Glase oder vielleicht den ursprünglichen Beimengungen der Säure) auszuschliessen, und dafs sie mitgeholfen, die Säure in *b* zu führen. Allein die Menge war klein, und die Säure ward hauptsächlich durch Verwandtschaft zum anwesenden Wasser übergeführt.

532) Ich bemühte mich gewisse Versuche anzustellen, durch welche Salzlösungen gegen Wasserflächen zersetzt werden mußten. Anfangs arbeitete ich mit der Elektrismaschine und mit einem Stücke Fließpapier oder Asbest, das mit der Lösung getränkt war, und an seinen beiden Enden in Berührung stand mit zugespitzten Papierstücken, die mit reinem Wasser angefeuchtet waren, und dazu dienten, den elektrischen Strom zum mittleren Stück hinein und heraus zu leiten. Allein ich traf auf viele störende Schwierigkeiten. So liefs es sich nicht verhüten, dafs das Wasser und die Lösung in den Papierstücken sich an den Berührungspunkten vermischten. Ferner liefs sich unter dem Einflufs der elektrischen Action so viel Säure aus dem mit der Ableitung verbundenen Papier oder vielleicht selbst aus der Luft austreiben, dafs dadurch das an dem positiven Ende der zersetzten Lösung entwickelte Alkali neutralisirt, und so nicht blofs hier am Erscheinen gehindert, sondern wirklich zu der metallischen Gränze übergeführt wurde. Und in der That, wenn man die Papierspitzen sich hier nicht berühren liefs, und man die Maschine drehte, bis an dem ausgehenden oder positiven Ende des mit der Glaubersalzlösung befeuchteten Kurkumäpapiers Alkali entwickelt ward, hatte man nur nöthig, die gegenüberliegende empfangende Spitze des mit der Ableitung verbundenen und mit destillirtem Was-

ser befeuchteten Papiers auf die braune Spitze des Kurkumäpapiers zu legen und beide zusammenzudrücken, um sogleich den alkalischen Effect verschwinden zu machen.

533) Der schon beschriebene Versuch mit schwefelsaurer Magnesia (495) begreift jedoch gerade einen solchen Fall, und zeigt sehr klar, daß die Schwefelsäure und die Magnesia zu ihrer gegenseitigen Uebertragung und endlichen Ausscheidung genau so beitragen, wie die Schwefelsäure und das Natron in den (527) gegebenen Resultaten auf einander wirken; und daß die Magnesia, sobald sie über den Bereich der Säure vorgerückt ist, und keine Substanz mehr findet, mit der sie sich verbinden kann, mit dem ihr eigenthümlichen Charakter zum Vorschein kommt, und nicht länger im Stande ist, ihre Wanderung gegen den negativen Pol hin fortzusetzen.

534) Die Theorie, welche ich gewagt habe aufzustellen, scheint mir alle hauptsächlichsten Umstände der elektrochemischen Zersetzung in genügender Weise zu erklären.

535) Zunächst erklärt sie, weshalb in allen gewöhnlichen Fällen die ausgeschiedene Substanz nur an den Polen erscheint; denn die Pole sind die Gränzflächen der zersetzwerdenden Substanz, und, an ihnen ausgenommen, findet jedes Theilchen andere Theilchen von entgegengesetzter Tendenz, mit denen es sich verbinden kann.

536) Dann erklärt sie, warum in vielen Fällen die ausgeschiedenen Elemente oder Substanzen nicht von den Polen *zurückgehalten* werden, was keine geringe Schwierigkeit für diejenigen Theorien ist, welche die Zersetzung direct von einer Anziehungskraft der Pole ableiten. Wenn ein Stück Platin durch irgend ein Mittel so viel Kraft erlangt, daß es ein Wasserstofftheilchen von dem augenblicks zuvor mit ihm verbundenen Sauerstofftheilchen abtrennen und anziehen kann, so scheint kein hinreichender Grund, und keine Thatsache, aufser der zu erklärenden, vorhanden zu seyn, woraus erhellt, warum das

selbe nicht auch analog mit allen gewöhnlichen Anziehungskräften, wie die der Schwere, des Magnets, der Cohäsion, chemischen Verwandtschaft u. s. w., das von ihm kurz zuvor aus der Ferne und aus einer Verbindung aufgenommene Theilchen *zurückhalten* sollte. Und doch thut es dieß nicht, sondern läßt es ungehindert entweichen. Diese Erscheinung hängt auch nicht davon ab, daß das Theilchen Gasform annimmt, denn Säuren und Alkalien u. s. w. behalten gleichfalls die Freiheit sich in der den Pol umgebenden Flüssigkeit zu verbreiten, und zeigen kein besonderes Bestreben sich mit dem Pol zu verbinden oder sich ihm anzuhängen. Es giebt zwar eine Masse von Fällen, wo eine Verbindung mit dem Pole stattfindet, aber diese erklären nicht die Fälle der Nicht-Verbindung, und daher auch nicht das allgemeine Princip der Zersetzung.

537) Allein nach der von mir so eben aufgestellten Theorie scheint der Vorgang eine natürliche Folge davon zu seyn, daß die abgeschiedenen Substanzen aus der in Zersetzung begriffenen Masse ausgestoßen werden (518 519), und *nicht ausgezogen werden durch eine Anziehung*, welche ohne angebbaren Grund ihre Wirkung auf ein Theilchen abbricht, während sie fortfährt auf andere gleichartige Theilchen zu wirken; daß ferner, es mögen die Pole aus Metall, Wasser oder Luft bestehen, dennoch die Substanzen abgeschieden, zuweilen in Freiheit gesetzt, zuweilen mit der Substanz der Pole verbunden werden, je nach der chemischen Natur der letzteren, d. h. nach der chemischen Beziehung ihrer Theilchen zu denen, welche die in Zersetzung begriffene Substanz hergiebt.

538) Die Theorie giebt von der Uebertragung der Elemente in einer Weise Rechenschaft, welche mir nichts unerklärt zu hinterlassen scheint; und in der That waren es die Erscheinungen der Uebertragung in den vielen Fällen der Zersetzung geschmolzener Körper (380. 402), welche, vereint mit den in der Luft gemachten Versu-

chen, zu ihrer Aufstellung Anlaß gaben. Fälle, wie die früheren, wo auf binäre Verbindungen von leichter Zersetzbarkeit eingewirkt wurde, erläutern die Theorie vielleicht am besten.

539) Chlorblei z. B. in einer gebogenen Röhre geschmolzen (400) und durch Platindrähte zersetzt, giebt Blei, welches zu dem sogenannten negativen Pol übergeht, und Chlor, welches am positiven auftritt, dabei theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete Platinchlorid, als löslich im Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so wird das Platin selbst allmählig durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden.

540) Bleijodid entwickelt viel Blei am negativen, und viel Jod am positiven Pol.

541) Ein hübsches Beispiel liefert Chlorsilber, besonders wenn es durch Pole von Silberdraht zersetzt wird. Schmilzt man es auf einem Stücke Glas und bringt die Pole mit ihm in Berührung, so wird am negativen Pol viel Silber ausgeschieden, und am positiven Pol eine gleich große Menge aufgelöst, denn es entweicht dabei kein Chlor. Bei sorgfältiger Handhabung läßt sich der negative Draht aus dem geschmolzenen Kügelchen herausziehen, da hier Silber reducirt wird und dieß als Fortsatz des Poles dient, und so kann man einen fünf bis sechs Zoll langen Draht oder Faden reducirten Silbers erzeugen. Gleichzeitig wird das Silber des positiven Pols von dem sich daselbst hinbegebenden Chlor rasch aufgelöst, so daß man den Draht fortwährend einsenken muß wie er wegschmilzt. Der ganze Versuch schließt nur zwei Elemente ein, Silber und Chlor, und erläutert in niedlicher Weise das Fortschreiten dieser Elemente in entgegengesetzten Richtungen, parallel dem elektrischen Strom, welcher während seiner Dauer ihren gegenseitigen Ver-

wandtschaften (524) eine gleichförmige allgemeine Richtung giebt.

542) Nach meiner Theorie wird ein Element oder eine unter den beim Versuche obwaltenden Umständen unzersetzbare Substanz (wie z. B. eine verdünnte Säure oder ein verdünntes Alkali) nicht übertragen oder von Pol zu Pol fortwandern, so lange es nicht in chemische Beziehung tritt zu einem andern Elemente oder eine andere Substanz, die in entgegengesetzter Richtung fortzugehen strebt; denn sie betrachtet den Effect als wesentlich abhängig von der wechselseitigen Beziehung solcher Theilchen. Allein die Theorien, welche die Wanderung der Elemente von Anziehungen und Abstofsungen der Pole ableiten, erfordern keine solche Bedingung, d. h. es ist kein Grund vorhanden, warum die Anziehung abseits des positiven Pols und die Abstossung abseits des negativen Pols, welche ein zwischen beiden Polen befindliches Theilchen freier Säure erleidet, nicht eben so stark seyn sollten (bei gleicher Stärke der elektrischen Ströme) als im Fall das Theilchen zuvor mit Alkali verbunden gewesen wäre; im Gegentheil hätte man allen Grund zu der Vermuthung, daß sie im ersten Fall, wo sie keine kräftige chemische Verwandtschaft zu überwinden haben, stärker seyn und die Säure schneller zu dem positiven Pole führen müßten ¹⁾. Dennoch ist dieß nicht der Fall, wie durch die Versuche mit freier und gebundener Säure gezeigt worden ist (526. 528).

543) Hrn. de la Rive's Theorie, wie ich sie verstehe, erfordert auch nicht, daß die Theilchen sich in Verbindung befinden müssen; sie nimmt nicht einmal an, daß wo es zwei Reihen von Theilchen giebt, die fähig sind sich mit einander zu verbinden und durch einander fortzugehen, dieselben sich wirklich verbinden, sondern

1) Selbst Humphry Davy meint, die Anziehung des Pols würde von einem Theilchen einem andern gleicher Art mitgetheilt (483).

setzt voraus, daß sie als getrennte Verbindungen von Substanz und Elektrizität fortwandern. Allein in Wirklichkeit wandert die freie Substanz *nicht*, sondern *nur* die gebundene:

544) Es ist sehr schwierig unter den Lösungen oder Flüssigkeiten Beispiele zu finden, welche diesen Punkt erläutern, und zwar weil es schwer hält, zwei Flüssigkeiten zu finden, welche leiten, sich nicht mischen, und bei denen ein aus der einen entwickeltes Element nicht ein Element in der andern vorfände, mit dem es sich verbinden könnte. Lösungen von Säuren und Alkalien eignen sich nicht hiezu, weil sie durch eine Art Anziehung existiren; und Erhöhung der Löslichkeit eines Körpers in einer Richtung, und Verminderung derselben in entgegengesetzter ist gerade ein eben so guter Grund zur Uebertragung als die Abänderung der Verwandtschaft zwischen Säure und Alkali selbst. Defsungeachtet ist der Fall mit der schwefelsauren Magnesia gerade ein solcher (494. 495) und zeigt, daß ein Element oder ein Bestandtheil allein nicht fähig ist übertragen zu werden, oder gegen einen der Pole zu wandern.

545) Viele der Metalle sind jedoch in ihrem starren Zustande sehr schöne Beispiele der erforderlichen Art. Wenn man nämlich einen Platinstreif als positiven Pol in einer Lösung von Schwefelsäure anwendet, wird der Sauerstoff, wird die Säure zu ihm gehen; allein diese Substanzen haben keine solche chemische Verwandtschaft zum Platin, daß sie sich mit diesem, selbst unter den günstigsten, vom Strome herbeigeführten Umständen (518. 524), verbinden könnten. Das Platin bleibt daher wo es ursprünglich war, und hat kein Bestreben zum negativen Pol zu wandern. Ersetzt man aber das Platin durch einen Streif Eisen, Zink oder Kupfer, so kann sich der Sauerstoff mit dem positiven Pol verbinden, und das Metall, woraus dieser besteht, beginnt sogleich als Oxyd zum negativen Pol zu wandern, und wird endlich daselbst

abgelagert. Wenn nun, unter Beibehaltung des Platinpols, ein geschmolzenes Chlorid, wie das von Blei, Zink, Silber u. s. w. statt der Schwefelsäure genommen wird, so findet das Platin Elemente, mit denen es sich verbinden kann; es tritt in die Verbindung ein, wirkt wie andere Elemente bei der elektro-chemischen Zersetzung, wird rasch durch die geschmolzene Substanz geführt und am negativen Pol ausgestoßen.

546) Warum nicht das Metall des positiven Pols durch den dazwischen liegenden Leiter geführt und am negativen Pol abgesetzt werde, selbst wenn es nicht chemisch auf das Element der umgebenden Flüssigkeit wirken kann, dazu finde ich in den Theorien, welche die elektro-chemische Zersetzung von Anziehungen und Abstossungen der Pole herleiten, nur geringen Grund, und in Herrn de la Rive's Theorie gar keinen. Man kann nicht sagen, daß die Cohäsionsanziehung einen solchen Vorgang verhindere, denn dieser stellt sich auch ein, wenn man den Pol von dem leichtesten Platinschwamm verfertigt hat. Selbst wenn Gold, das durch schwefelsaures Eisenoxydul gefällt worden, in die Lösung eingebracht wird, häuft es sich nicht am negativen Pol an, und doch ist bei diesem die Cohäsionsanziehung fast gänzlich überwunden, die Theilchen sind so zart, daß sie Stunden lang schwebend bleiben, und sich beim leisesten Stoß vollkommen ungehindert gegen jeden der Pole bewegen. Wenn sie indess durch chemische Verwandtschaft in *Beziehung stehen* zu einer vorhandenen Substanz, werden sie mit Kraft zum negativen Pol getrieben ¹⁾.

- 1) Bei Anstellung dieses Versuchs muß sorgfältig darauf gesehen werden, daß keine Substanz zugegen ist, die etwa chemisch auf das Gold wirken könne. VViewohl ich das angewandte Metall sehr sorgfältig wusch und in sehr verdünnte Schwefelsäure einführte, erhielt ich doch zuerst Gold am negativen Pol, und dieß wiederholte sich sogar, als die Platinpole gewechselt wurden. Allein bei Untersuchung der klaren Flüssigkeit, die nach Ab-

547) Zur Stütze dieser Argumente diene die Bemerkung, daß bis jetzt (so viel ich weiß) bei bloßen Gemengen noch keine Hinführung einer Substanz zu einem Pole oder Neigung dem elektrischen Strome zu gehorchen, beobachtet worden ist; d. h. eine Substanz, die in einer Flüssigkeit zertheilt ist, aber zu ihr oder zu den während der Action aus ihr entwickelten Substanzen keine merkliche chemische Verwandtschaft besitzt, scheint in keinem Falle von dem elektrischen Strome afficirt zu werden. Es wurde gepülverte Holzkohle in verdünnte Schwefelsäure eingeührt, und so der Einwirkung einer in Platinpolen endigenden voltaschen Batterie ausgesetzt; allein es liefs sich von einem Streben der Kohle zum negativen Pole nicht das Geringste beobachten. Sublimirter Schwefel wurde in eine ähnliche Säure eingeührt und so der nämlichen Einwirkung unterworfen, wobei eine Silberplatte als negativer Pol diente; allein der Schwefel zeigte nicht die geringste Neigung zum Hingang nach jenem Pol, das Silber lief nicht an, und es erschien auch kein Schwefelwasserstoffgas. Der Versuch mit Magnesia und Wasser (495. 533), so wie diejenigen, wo fein zertheilte Flüssigkeiten in gewisse Lösungen eingeührt wurden (546), sind auch von derselben Art; und in der That, Substanzen, welche, wie die Magnesia aus der schwefelsauren Magnesia, einen Augenblick zuvor mit Kraft gegen den Pol getrieben wurden, werden im Moment, wo sie ihren unabhängigen Zustand annehmen, ganz indifferent gegen den Pol, und verbreiten sich in der umgebenden Flüssigkeit.

548) Zwar giebt es viele Beispiele, wo unlösliche

gerung des Goldes in der Zelle war, fand ich in ihr ein wenig Gold gelöst und auch etwas Chlor. Ich wusch daher das der voltaschen Action ausgesetzt gewesene Gold sorgfältig, rührte es in andere reine verdünnte Schwefelsäure ein, und fand nun, als ich die Pole darauf wirken liefs, nicht das geringste Streben, dem negativen Pole zuzuwandern.

Körper, wie Glas, schwefelsaurer Baryt, Marmor, Schiefer, Basalt u. s. w. eine Einwirkung erleiden; allein sie bilden keine Ausnahme, denn die auf dieselben gegossenen Substanzen standen hinsichtlich ihrer chemischen Verwandtschaft in directer und starker Beziehung zu ihnen, so daß diese Zersetzungen in die Klasse der gewöhnlichen Erscheinungen fallen.

549) Als eine allgemeine Folgerung läßt sich hinstellen, daß, je directer die Körper in ihrer chemischen Verwandtschaft einander entgegengesetzt sind, desto leichter auch ihre Trennung durch elektro-chemische Zersetzung erfolgt, vorausgesetzt, daß andere Umstände, wie z. B. Unlöslichkeit, Mangel an Leitungsfähigkeit, Mengenverhältnisse u. s. w., nicht störend eingreifen. Diefes ist bekanntlich der Fall bei Wasser und Salzlösungen, und ich habe es auch richtig gefunden bei *trocknen* Chloriden, Jodiden, Salzen u. s. w., wenn diese durch Schmelzung (402) für die elektro-chemische Zersetzung geeignet gemacht worden sind. Bei Anwendung der voltaschen Batterie zu dem Zweck, Körper in ihre etwaigen Bestandtheile zu zerlegen, ist also zu erinnern, daß der Erfolg nicht abhängen wird von der Schwäche der Verwandtschaft, welche die gesuchten Elemente zusammenhält, sondern im Gegentheil von deren Stärke. Und darnach lassen sich Verfahrensweisen erdenken, durch welche wir, mit *Hinzuziehung* gewöhnlicher chemischer Kräfte und mit Hülfe der Schmelzung (394. 417), in den Stand gesetzt werden, tiefer als für jetzt in die Constitution unserer chemischen Elemente einzudringen.

550) Einige der schönsten und überraschendsten Fälle von elektro-chemischer Zersetzung und Uebertragung, welche Humphry Davy in seinem berühmten Aufsatz beschrieben hat ¹⁾, sind die, bei denen Säuren durch Alkalien, und Alkalien oder Erden durch Säuren

1) *Philosoph. Transact. f. 1807, pt. I.*

ren ¹⁾ getrieben wurden. Dafs Substanzen, welche die stärksten Anziehungen zu einander haben, auf diese Weise an ihrer Verbindung gehindert wurden, oder dafs, wie es dort heifst, längs dem ganzen Bogen eine Vernichtung oder zeitweise Aufhebung ihrer natürlichen Verwandtschaft bewirkt ward, erregte das höchste Erstaunen. Wenn indefs die von mir gefafste Ansicht der Erscheinungen richtig ist, so erhellt, dafs das, was zu einem *Wunder* gestempelt worden, eine *nothwendige Bedingung* zu der Uebertragung oder Zersetzung ist, und dafs die Uebertragung einer Säure von Pol zu Pol desto mehr erleichtert wird, je mehr Alkali in der Bahn dieser Säure vorhanden ist. Vielleicht giebt es keine Fälle, welche die Verschiedenheit zwischen meiner und den früheren Theorien besser in's Klare setzen, als die aus den letzteren hervorgegangenen Ansichten über Thatsachen wie die obigen.

551) Die Fälle, in denen, wegen Fällung von schwefelsaurem Baryt, Schwefelsäure nicht durch Baryt, und Baryt nicht durch Schwefelsäure getrieben werden konnte ²⁾, treten in den Bereich des schon beschriebenen Gesetzes (380. 412), demgemäfs der flüssige Zustand so allgemein erfordert wird. Sobald diese Stoffe als schwefelsaurer Baryt den starren Zustand annehmen, werden sie für eine Elektrizität von so niederer Spannung als die der voltaischen Batterie wirklich Nichtleiter, und dann ist die Einwirkung dieser Elektrizität auf sie fast unendlich geschwächt.

552) Die von mir aufgestellte Theorie stimmt aufs Befriedigendste mit der Thatsache, dafs ein Element oder eine Substanz den Ort seiner Ruhe oder vielmehr den seiner Ausscheidung zuweilen an diesem, zuweilen an jenem Pole findet. Hievon giebt der Schwefel ein sehr gutes Beispiel. Wenn Schwefelsäure durch die Säule zersetzt wird, scheidet sich der Schwefel am negativen

1) *Philosoph. Transact.* 1807, p. 24.

2) Ebendasselbst, p. 23.